「エステルの加水分解反応速度」実験における熱平衡状態を保つ方法と分光光度計 U–5100 のシアニン色素吸収スペクトル測定への導入について

若月　洋次†a)（学術技師）

Youji WAKATSUKI†a), *Academic Engineer*

† 実験実習支援センター
Laboratory Education Support Center
a) E-mail: wakatuki@tech.uec.ac.jp, 東 1 号館 213 室, 内線 5806

あらまし　「エステルの加水分解反応速度」実験でガラス器具中の反応物質と恒温水槽の水を熱平衡状態に保つためにセフティリングと試験管立てを用いた. 分光光度計 U–5100 をシアニン色素の吸収スペクトルの測定に導入した.

キーワード　熱平衡状態，反応速度，分光光度

1. まえがき

基礎科学実験 B は全学科必修の学部授業であって, 各題目の実験を平均 26 人の学生が同時に実施する．限られた時間（約 3 時間）で課題の目的を達成できるデータが得られるようにするための実験方法の改善は重要である．本稿は,「エステルの加水分解反応速度」に関する実験方法の工夫および「シアニン色素の紫外可視吸収スペクトルの測定」に U–5100 分光光度計を導入した効果について報告する.

2. 熱平衡状態を保つ方法の工夫

「エステルの加水分解反応速度」は酢酸エチル（反応物質）および塩酸（触媒）の混合溶液の温度を一定に保ちながら, 次に示す手順で一定時間毎に採取したこの溶液を中和滴定により，当該温度における酢酸エチルの加水分解反応速度定数 k および半減期 $t_{1/2}$ を求める課題である. 反応物質を三角フラスコおよび試験管に入れてこれらの容器と恒温水槽の水を熱平衡状態に保つため, 紐の一端を容器に, 他端を輪に結んで水槽水面の真上に固定した棒に輪を通して器具を吊り下げる仕方で恒温水槽に浸す方法で行っていた.

実験操作と計算は i. 試験管に計り取った 5mL の酢酸エチルと 200mL 三角フラスコに計り取った 100mL の 0.5mol/L 塩酸を水温 30°C もしくは 35°C の恒温水槽に一定時間浸し, 両方の溶液を熱平衡状態にする. ii. これらの溶液を一様に混合した時刻を加水分解反応の開始時刻 $t = 0$ とする. $t = 0$ における反応溶液（被滴定溶液）の一定容量 (5mL) を中和するために要する 0.3mol/L 水酸化ナトリウムの体積（滴定データ）V_0 を測定する. iii. 加水分解反応が進み, 溶液はエタノール, 酢酸および（未分解の）酢酸エチルの混合溶液となる. 一定時間（600s）毎に一定容量の被滴定溶液を同フラスコから採取し, 当該時刻における同溶液の滴定データ V_t の測定を 10 回繰り返す. iv. 加水分解反応が完結したと見做せる滴定データ V_∞ の測定は, $t = 600s$ のときに, 被滴定溶液を試験管に一定量計り取り,60°C の恒温水槽に浸して 4800s 経過後の滴定データとする. v. $x = t$, y を $\ln(V_\infty - V_t)$ の関数とする. k は y を最小 2 乗法で x の 1 次式 $\ln y = -kx + y_0$ で近似したときの傾きである. ここに, $y_0 = \ln(V_\infty - V_0)$. $t_{1/2} = (\ln 2)/k$ で計算する [1].

ところが, この方法は実験操作の際に次の問題が生じた.

(1) 被滴定溶液採取の操作は，三角フラスコのコルク蓋を開け, ホールピペットを挿入して安全ピペッターで同溶液を吸い上げる操作により行う. このとき誤ってホールピペットの先端を同フラスコの底に接触させて力を加えてしまうと, この力が縛ってある紐または金具の棒に通して吊るしている紐の輪に加わることで, 紐が外れて同フラスコが水槽内に落ちて, 容器内に水が混入する. このため, これ以後の時刻の V_t の正しい滴定データが得られなくなる.

(2) V_∞ を得るために, すべての組が共通に使用する 60°C 用の恒温水槽が用意してある. 同恒温槽には 13 本の試験管が吊るされる. 一般に恒温水槽は, 槽内のどの場所でも水温を一定に保つために常に水を循環させているため, 槽内には水流が生じている. この水流により吊るされた試験管が力を受けて運動する. そしてこの試験管の運動により, 吊るしている紐が絡まることがある. このときこれらの絡まった紐を解く際に, 手で加えた紐の張力で (1) と同様に試験管が水槽内に落ちて, 被滴定溶液が入っている試験管に水が混入する. このため, 滴定データ V_∞ が得られなくなる.

そこで, 三角フラスコおよび試験管恒温水槽に浸す方法をそれぞれ次の (3),(4) に改めた.

(3) 恒温水槽の水と熱平衡状態を保つための溶液を入れた三角フラスコを水槽内に浸す方法を, 同フラスコの上部に約 650g のセイフティリングを装着して水槽内で同フラスコが受ける浮力より十分大きな重力をかけることにより, これが傾いて転倒しないように同フラスコ底面を恒温水槽底面に固定した（図 1）.

(4) 試験管を恒温水槽に浸す方法を予め試験管立てを恒温水槽の水と熱平衡状態にしておき, 三角フラスコから採取した溶液に入れた試験管をこの試験管立てに立てる方法に変えた（図 2）.

上記 (3),(4) による器具を恒温水槽に浸す方法を変更することにより, それぞれ (1),(2) の問題を解決できた．また, この熱平衡状態の実現の仕方を変更したことにより, 器具を縛っている紐の交換作業が不要となり, 実験器具の保守時間を短縮することができた.

3. U–5100 分光光度計による吸収スペクトルの測定

従来,「シアニン色素の吸収スペクトルの測定」には，V–550DS（日本分光）を用いていた．同分光計は茶葉から抽出した粗結晶がカフェインであることを確認する課題に
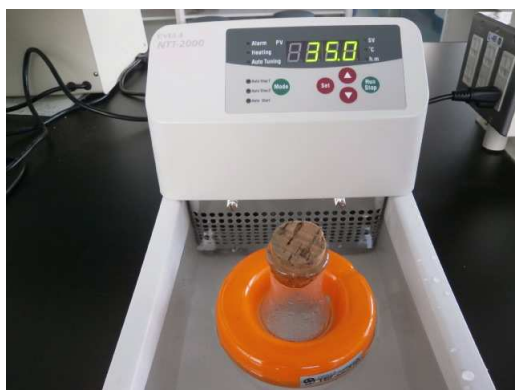
図 1　セフティリングを装着して三角フラスコを恒温水槽に固定する
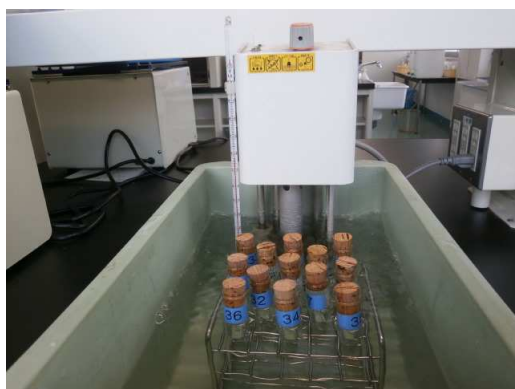
図 2　恒温水槽に入れた試験管立てで試験管を支持する

図 3　分光光度計 U–5100 とシアニン色素溶液
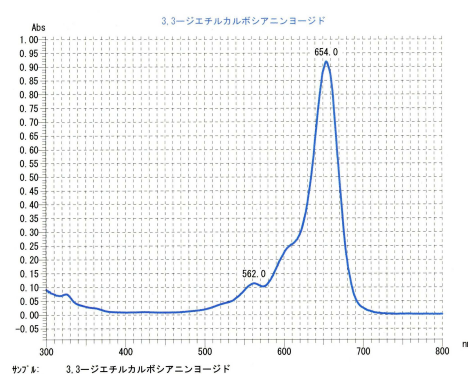
図 4　シアニン色素の吸収スペクトル測定例

も用いていた．このため, 双方の課題でスペクトル測定の時間帯が重複しないよう調整が必要であり，この時間調整による待ち時間が生じることがあった．V–550DS の増設は装置が高額（約 200 万円/台）であるため困難である．

ところが最近これらの両方の実験課題に対して使用可能な性能，波長範囲 190∼1100nm, スペクトルバンド幅 5nm, 波長正確さ ±1nm, 測光正確さ ±0.0005(0.5∼1.0Abs) を備えた分光計 U–5100（日立ハイテクノロジーズ）が約 80 万円/台で販売されていることがわかった. そこで, 実験課題で実際に用いているシアニン色素およびカフェインの溶液サンプルを作成し, ショールームに持ち込んで測定を行った. その結果, 両方の課題で使用できることが確認できたので 1 台購入し,「シアニン色素の吸収スペクトルの測定」に導入した．4 種のシアニン色素のエタノール溶液を調整し，これらの溶液を石英セルに簡単に入れられるように滴瓶に充填したものを用意した．また, 学生が吸収スペクトルの測定が行えるように, 取扱説明書 [2],[3] に基づき測定操作を簡潔にまとめた「スペクトル測定操作（学生実験用）」を作成した．分光光度計 U–5100 とシアニン色素溶液を充填した滴瓶とセルを図 3 に，測定結果の例を図 4 にそれぞれ示す.

4. む す び

「エステルの加水分解反応速度」実験において, 三角フラスコと試験管に入れた反応溶液と恒温水槽の水を熱平衡状態にする方法を, 前者はセフティリングを装着して恒温槽底面に固定し, 後者は予め恒温水槽に浸しておいた試験管立てで支える方法に改めた. これにより, 反応溶液が入っている器具内に水槽の水が入ることが回避できた. また, 反応溶液を入れる容器を縛っている紐の交換が不要となった.

シアニン色素の吸収スペクトル測定に U–5100 分光光度計を導入した. これにより, 同時に実施しているカフェインの吸収スペクトル測定との時間調整による待ち時間を無くすことができた.

文　　献

[1] 加固昌寛，山北佳宏，曽越宣仁 他編,“基礎科学実験 B（化学実験）”，共立出版，2013.

[2] 日立ハイテクノロジーズ, “取扱説明書　U–5100 形レシオビーム分光光度計”, 2010.

[3] 日立ハイテクノロジーズ, “取扱説明書　日立分光光度計 UV Solutions 4.1 プログラム操作編”, 2010.